

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-119346

(43)Date of publication of application : 15.07.1983

(51)Int.Cl.

B01J 23/88
// C07C 45/35
C07C 47/22

(21)Application number : 57-000406

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO
LTD

(22)Date of filing : 06.01.1982

(72)Inventor : TAKADA MASAHIRO
AOKI RYUJI
SATO TAKAHISA

(54) CATALYST FOR OXIDIZING PROPYLENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the selectivity and the yield of acrolein to a large extent, by forming a specific catalyst composition based on Mo into a ring like form.

CONSTITUTION: A catalyst composition is solidified into a powdery form or a clay like form by a precipitation method or a kneading method and, according to necessity, a small amount of carbon black, stearic acid, a mineral oil or water are added to the solidified catalyst composition and the obtained mixed composition is molded into a ring like form by a tablet machine or an extrusion molding machine and the molded composition is baked at 150W450° C in an air stream or in a nitrogen stream to obtain a catalyst as catalytic oxide. In this case, thus obtained catalyst composition has an element composition shown by general formula and the ring shape is specified so as to form an opening in a longitudinal direction having such a dimension that the outer diameter thereof is 3.0W10.0mm, the length thereof is 0.5W2.0 times of the outer diameter and the inner diameter thereof is 0.1W0.7 times of the outer diameter.

M o s W b B l e F o d A e B f C e D b O x

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許公報(B2)

昭62-36739

⑫ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 昭和62年(1987)8月8日
B 01 J 23/88		7918-4G	
		6750-4G	
C 07 C 45/35		7188-4H	
		8018-4H	
// B 01 J 35/02		7158-4G	発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 プロピレン酸化用触媒

⑮特 願 昭57-406

⑯公 開 昭58-119346

⑰出 願 昭57(1982)1月6日

⑱昭58(1983)7月15日

⑲発 明 者 高 田 昌 博 竜野市揖西町中垣内甲1471の38
 ⑲発 明 者 青 木 龍 次 姫路市余部区下余部317-2
 ⑲発 明 者 佐 藤 高 久 姫路市南車崎2丁目1番12-810
 ⑲出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
 会社
 ⑲代 理 人 山 口 剛 男
 審 査 官 松 本 悟

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 3.0~10.0mmの外径で長さが外径の0.5~2.0倍の外形を有しかつ内径が外径の0.1~0.7倍となるように長さ方向に開孔を有するリング状触媒であり、触媒組成物が下記一般式で示されることを特徴とするプロピレン酸化用触媒。



(ここで、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Oは酸素、Aはニッケルまたはコバルトの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびトリウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、ヒ素、ホウ素およびニオブの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Dは硅素、アルミニウムおよびチタニウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素を表わす。また添字のa, b, c, d, e, f, g, h, xはそれぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, DおよびOの原子数を表わし、a = 2~12、b = 0~10でa + b = 12としたとき、C = 0.1~10.0、d = 0.1~10.0、e = 2~20、f = 0.005~3.0、g = 0~4、h = 0.5~15、xは各々の元素の原子価によって定まる数値をとる。)

㉑ 発明の詳細な説明

本発明はプロピレンを空気または分子状酸素含有ガスとともに接触気相酸化せしめ、アクロレインを高い選択性と高い収率でえるための触媒に関する。

プロピレンを接触気相酸化してアクロレインを製造するための触媒はすでに多数提案され、そのうちのいくつかは工業的にも使用されている。たとえば、特公昭47-42241号、特公昭47-42242号、特公昭47-42813号、特公昭47-27490号、特公昭47-41329号、特公昭48-4762号、特公昭48-4763号、特公昭48-4764号、特公昭48-4765号、特公昭47-29881号、特公昭47-32050号、特公昭47-32051号、特公昭47-21081号、特開昭50-13308号、特開昭49-30308号、特開昭47-17711号各公報がある。これらの公報明細書に開示された触媒はいずれもモリブデンを基礎にした触媒組成物を球状ないし円柱状に成型したものが実用化されている。

しかしながら、これらの提案になる触媒は実際工業的に使用されているとはいえ、その明細書の実施例に記載されているようにアクロレインを高選択率、高収率でえることはできず、はるかに低い水準の実績を呈しているにすぎないことも事実

である。実際工業的に使用する場合、当該接触気相酸化反応が非常に発熱的であるために、触媒層の中にホットスポットという局部的異常高温帯が発生して過度の酸化反応が起つたり、触媒の充填層高が大きいと触媒層中での圧力が触媒層の入口から出口に向かっていろいろに変化しているために理想的な反応からかけ離れているためであろう。

本発明者らはかかる不都合を排除し、アクロレインを高い選択性でかつ高い収率でえるための触媒を探索した結果、球状ないし円柱状の形状の触媒よりもすぐれた本発明触媒の形状を見出したものである。

すなわち、本発明は以下の如く特定される。

- (i) 3.0~10.0mmの外径で長さが外径の0.5~2.0倍の外形を有しかつ内径が外径の0.1~0.7倍となるように長さ方向に開孔を有するリング状触媒であり、触媒組成物が下記一般式で示されることを特徴とするプロピレン酸化用触媒。



(ここで、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Oは酸素、Aはニッケルまたはコバルトの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、ヒ素、ホウ素およびニオブの中から選ばれた少なくとも1種の元素、Dは珪素、アルミニウムおよびチタニウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素を表わす。また添字のa, b, c, d, e, f, g, h, xはそれぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, DおよびOの原子数を表わし、a = 2~12、b = 0~10でa + b = 12としたとき、c = 0.1~10.0、好ましくは0.5~5.0、d = 0.1~10.0好ましくは0.5~5.0、e = 2~20好ましくは3~15、f = 0.005~30好ましくは0.01~2.5、g = 0~4好ましくは0~2、h = 0.5~15好ましくは1~10、xは各元素のとり原子価によつて定まる数値をとる。)

本発明が特定する上記触媒は、プロピレンからアクロレインを製造するのに有利であるばかりでなく、アクロレインとアクリル酸の合計収率の面でもきわめて高水準であり、したがってアクリル酸製造プロセスにおける前段触媒としても有利に使用されることが明らかにされた。

本発明によるすぐれた触媒性能は、以下の実施例で具体的に示されるが、その奏する効果を具体的に挙げれば、以下の如き要件となる。

- (i) 触媒の形状を上記特定になるリング状にしたことにより、触媒の幾何学的表面積が増大し、それにつれてプロピレンの転化率が増加し、かつ触媒細孔内で生成したアクロレインの細孔内拡散が脱離、拡散時の通路の短縮とあいまって、円柱状のものに比べてすみやかになり、逐次反応であるアクロレインからアクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への反応が低下する。

- (ii) リング状触媒にすることで当然予想されるのであるが、触媒層中での圧力損失が減じ、工業生産におけるブロワーの電力費を低減することが可能となる。これは、後述の実施例8および比較例1からも明らかなことであるが、外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状触媒を用いた場合と外径5.0mm、長さ5.5mm、開孔内径2.0mmのリング状触媒を用いた場合と触媒層での圧力損失が同水準となり、触媒をより小粒径化することにより触媒の幾何学的な表面積が増大しその分だけ高活性、高得率を目的とする工夫が可能となるという利点をもたらすことになる。

- (iii) また、本発明の触媒は触媒寿命が伸びるという利点を有している。すなわち、一般に接触気相酸化が非常に発熱的であるために起こる局所異常高温帯の温度を、リング状触媒にすることによる除熱効果の増大と、先に述べたアクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への逐次反応による発熱の減少があいまって、ホットスポットの温度が低下し、反応中に触媒成分の一つであるモリブデンの飛散が原因で起こる圧力損失の上昇率が小さくなり触媒の寿命をのばす結果となる。

本発明にかかる触媒は公知の方法により調製される。たとえば、触媒組成物を沈殿法、混練法などにより粉体もしくは粘土状にまで固形化し、これに必要に応じてカーボンブラック、ステアリン酸、デンプン、ポリアクリル酸、鉱油または植物油さらに水などを少量加えて錠剤機や押出成型機などでリング状に成型し、150~450°Cの温度下空気気流中ないし窒素気流中焼成し触媒酸化物としての触媒をえる。

本発明にかかる触媒酸化物の原料は、上述の如き調製工程において酸化物の形に分解されうる化合物が推奨される。たとえば硝酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、水酸化物、酸化物、金属酸、金属酸アンモニウム塩などである。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのうちから選ばれ、とくにカリウム、ルビジウム、セシウムが好ましい。アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムのうちから選ばれ、とくにカルシウム、バリウムが好ましい。

本発明特定になる元素組成の触媒酸化物であっても、上記特定になる形状を外れると、工業的な使用に際しては、所期の性能を達成しえないことは、後述の比較例に見る如くであるが、さらに好ましい形状としては、リング形成の肉厚部の平均厚さが1.0~4.0mmとなるように成型されるとき、*

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{反応したオレフィンのモル数}}{\text{供給したオレフィンのモル数}} \times 100$$

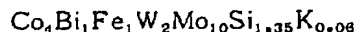
$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成した不飽和カルボニルのモル数}}{\text{反応したオレフィンのモル数}} \times 100$$

$$\text{単流収率 (\%)} = \frac{\text{生成した不飽和カルボニルのモル数}}{\text{供給したオレフィンのモル数}} \times 100$$

実施例 1

蒸留水3000mlを加熱攪拌しつつモリブデン酸アンモニウム2124g、パルタングステン酸アンモニウム648gを溶解してこれをA液とした。

別に硝酸コバルト1400gを400mlの蒸留水に、硝酸第二鉄486gを400mlの蒸留水に、硝酸ビスマス584gを濃硝酸120mlを加えて酸性とした蒸留水600mlに溶解させ、この三種の硝酸塩溶液の混合液を上記A液に滴下した。引き続き、20重量%シリカ含有のシリカゾル488g及び水酸化カリウム4.04gを300mlの蒸留水に溶解した液を加えた。かくして生じた懸濁液を加熱攪拌蒸発乾固せしめたのち粉碎し、外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径1.0mmに成型し、空気流通下450℃で6時間焼成した。この触媒酸化物の酸素を除く元素組成は原子比で



である。

こうして得られた触媒1500mlを直径25.4mmφの鋼鉄製反応管に層長2960mm充填し、反応温度320℃で、プロピレン7容量%、酸素12.6容量%、水

*きわめて良好な触媒性能を発揮することがわかった。肉厚は薄くしすぎると触媒の強度低下を招くので、1.0mm以上であることが好ましい。

本発明による接触気相酸化反応は原料ガス組成として1~10容量%のプロピレン、5~18容量%の分子状酸素、0~60容量%の水蒸気及び20~70容量%の不活性ガス、たとえば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記をよにして調製された触媒上に250~450℃の温度範囲及び常圧~10気圧の圧力下、0.5~10.0秒の接触時間で導入することによって遂行される。

次に実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本明細書における転化率、選択率および単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

蒸気10容量%、窒素70.4容量%から成る組成の混合ガスを導入し、接触時間2.25秒で反応せしめた。反応中の圧力損失、ΔT（反応温度とホットスポット部での温度との差）及び収率を表1に示す。

実施例 2

実施例1の場合の開孔内径を2.0mmにした以外は実施例1と同様の触媒を調製し、同様の反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表1に示す。

実施例 3

実施例1の場合の開孔内径を3.0mmにした以外は実施例1と同様の触媒を調製し、同様の反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表1に示す。

比較例 1

実施例1の触媒で外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表1に示す。

実施例 4

実施例 1 において、水酸化カリウムにかえて、硝酸ナトリウムと硝酸バリウムを用い、実施例 1 と同様に調製して酸素を除く元素組成



なる触媒酸化物を外径4.0mm、長さ4.4mm、穴径1.0mmに成型し実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 4 の触媒を外径4.0mm、長さ4.4mmの円柱状に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

実施例 5

* 実施例 1 において、水酸化カリウムに代えて硝酸セシウムを加えること、および20重量%シリカゾルと同時に二酸化チタンを加えること以外は全く実施例 1 と同様に調製し元素組成



なる触媒酸化物を外径8.0mm、長さ8.8mm、開孔内径3.0mmに成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 5 の触媒を外径8.0mm、長さ8.8mmの円柱状に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 1 に示す。

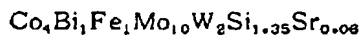
表

1

	触媒形状	プロピレン転化率 (モル%)	選択率		単流収率		ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	圧力損失 (mmHg)
			アクロレイン (モル%)	アクリル酸 (モル%)	アクロレイン (モル%)	アクリル酸 (モル%)		
実施例 1	6.0mm ϕ × 6.6mmL (開孔内径1mm)	96.2	86.6	10.2	83.3	9.8	68	130
実施例 2	6.0mm ϕ × 6.6mmL (開孔内径2mm)	96.0	90.6	6.8	87.0	6.5	60	110
実施例 3	6.0mm ϕ × 6.6mmL (開孔内径3mm)	95.5	92.3	5.2	88.1	5.0	51	90
比較例 1	6.0mm ϕ × 6.6mmL	95.5	83.9	12.8	80.1	12.2	75	140
実施例 4	4.0mm ϕ × 4.4mmL (開孔内径1mm)	98.0	88.7	8.1	86.9	7.9	74	170
比較例 2	4.0mm ϕ × 4.4mmL	96.8	84.6	11.5	81.9	11.1	86	210
実施例 5	8.0mm ϕ × 8.8mmL (開孔内径3mm)	91.5	90.4	6.6	82.7	6.0	40	65
比較例 3	8.8mm ϕ × 8.8mmL	90.3	85.6	10.2	77.3	9.2	53	80

実施例 6

実施例 1 において硝酸カリウムにかえて硝酸ストロンチウムを用いること以外は全く実施例 1 と同様に調製し、酸素を除く元素組成が原子比で



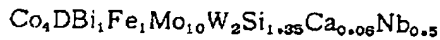
なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 2 に示す。

比較例 4

35 実施例 6 の触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例 1 と全く同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表 2 に示す。

実施例 7

実施例 1 において、水酸化カリウムにかえて硝酸カルシウムを用いることと、シリカゾル及び硝酸カルシウムを加えた後に五酸化ニオブを添加する以外は全く実施例 1 と同様に調製し、酸素を除く元素組成が原子比で



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表2に示す。

*比較例 5

実施例7の触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表2に示す。

表

2

	触媒形状	プロピレン転化率 (モル%)	選択率		単流収率		ΔT (°C)	圧力損失 (mmHg)
			アクロレイン (モル%)	アクリル酸 (モル%)	アクロレイン (モル%)	アクリル酸 (モル%)		
実施例 6	6.0mm φ×6.6mmL (開孔内径2mm)	95.4	90.5	6.5	86.3	6.2	55	110
比較例 4	6.0mm φ×6.6mmL	94.8	84.2	11.8	79.8	11.2	70	140
実施例 7	6.0mm φ×6.6mmL (開孔内径2mm)	95.9	89.2	7.8	85.5	7.5	60	110
比較例 5	6.0mm φ×6.6mmL	95.2	82.8	13.3	78.8	12.7	75	140

実施例 8

実施例1におけると同じ触媒酸化物を外径5.0mm、長さ5.5mm、開孔内径2.0mmに成型し、実施例1と同様の条件で反応させた。反応中の圧力損失は比較例1と同じ値となつた。反応中のΔT及び収率を表3に示す。

表

3

	触媒形状	プロピレン転化率 (モル%)	選択率		単流収率			ΔT (°C)
			アクロレイン (モル%)	アクリル酸 (モル%)	アクロレイン (モル%)	アクリル酸 (モル%)	合計 (モル%)	
実施例8	5.0mm φ×5.5mmL (開孔内径2mm)	97.2	89.0	8.3	86.5	8.1	94.6	70
比較例1	6.0mm φ×6.6mmL	95.5	83.9	12.6	80.1	12.0	92.1	75

実施例 9

硝酸コバルトと同時に硝酸ニッケルを添加すること、水酸化カリウムにかえて硝酸ルビジウムを用いること、およびパラタングステン酸アンモニウムの代りにリン酸を添加すること以外は全く実施例1と同じ方法で元素組成



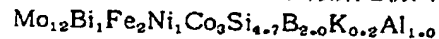
なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、空気流通下500°Cで6時間焼成した。こうして得られた触媒を実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表4に示す。

比較例 6

実施例6の触媒を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収率を表4に示す。

*実施例 10

硝酸コバルトと同時に硝酸ニッケル及び硝酸アルミニウムを添加すること、パラタングステン酸アンモニウムの代りに硼酸を用いること以外は全く実施例1と同じ方法で、酸素を除く元素組成



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、空気流通下500°Cで6時間焼成した。こうして得られた触媒を実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、ΔT及び収

率を表4に示す。

比較例 7

実施例9の触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm

の円柱状に成型し、実施例1と同様に反応を行なった。反応中の圧力損失、 ΔT 及び収率を表4に示す。

表

4

	触媒形状	プロピレン 転化率 (モル%)	選択率		単流収率		ΔT ($^{\circ}C$)	圧力損失 (mmHg)
			アクロレ イン (モル%)	アクリル 酸 (モル%)	アクロレ イン (モル%)	アクリル 酸 (モル%)		
実施例 9	6.0mm ϕ × 6.6mmL (開孔内径2.0mm)	94.5	84.7	10.1	80.0	9.5	76	110
比較例 6	6.0mm ϕ × 6.6mmL	94.0	78.9	13.3	74.2	12.5	97	140
実施例10	6.0mm ϕ × 6.6mmL (開孔内径2.0mm)	93.4	80.0	10.8	74.7	10.1	70	110
比較例 7	6.0mm ϕ × 6.6mmL	92.8	76.1	13.7	70.6	12.7	85	140

平成 4. 2. 27 発行
第2部門(1) 特許法第17条の3の規定による補正の掲載 平 4. 2. 27 発行

昭和57年特許願第406号(特公昭62-36739号、昭62. 8. 8発行の特許公報2(1)-39[499]号掲載)については特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁸
B 01 J 23/88
27/192
C 07 C 45/35
47/22
//B 01 J 35/02

特許第1625157号
識別記号 庁内整理番号
8017-4G
6750-4G
6516-4H
9049-4H
2104-4G

記

1 第6頁表4の次に「実施例 11

実施例1での触媒調製にあたり形状の寸法を次のように変更した。外径10.0mm、内径4.0mm、長さ10.0mmに成形した以外は触媒の性能テスト方法も含めて実施例1と同様に調製し、性能テストを行った。結果を表5に示す。

実施例 12

実施例1での触媒調製にあたり形状の寸法を次のように変更した。外径3.0mm、内径0.5mm、長さ3.5mmに成形した以外は触媒の性能テスト方法を含めて実施例1と同様に調製し、性能テストを行った。結果を表5に示す。

比較例 8

実施例1において貫通孔内径を0.5mmφにした以外は全く同様に触媒を調製し、性能評価を行った。その結果を表5に示す。

比較例 9

穴孔のみを4.5mmとした以外は全く実施例1に従って触媒の調製及び性能評価を行った。その結果を表5に示す。

比較例 10

実施例1の触媒で外径6.0mm、長さ2.7mm、穴孔1.0mmに成形し空気流通下450℃で6時間焼成後、実施例1と全く同様の反応を行った。その結果を表5に示す。

比較例 11

長さ13.2mmとした以外は全く比較例10に従って触媒を調製し、且つ性能評価を行った。その結果を表5に示す。

比較例 12

実施例1の触媒で外径2.5mm、長さ3.5mm、穴径0.5mmに成型し空気流通下450℃で6時間焼成後、実施例1と全く同様の反応を行った。その結果を表1に示す。

比較例 13

実施例1の触媒の外径11.0mm、長さ12.1mm、穴径2.0mmに成型し空気流通下450℃で6時間焼成後、実施例1と全く同様の反応を行った。その結果を表5に示す。

平成 4. 2. 27 発行

表 5

	触 媒 形 状			プロピレン 転 化 率 モル%	選 択 率 モ ル %	
	D	d	L		アクロレイン	アクリル酸
	mm	mm	mm			
実施例11	10.0	4.0	10.0	91.0	88.6	9.4
実施例12	3.0	0.5	3.5	96.5	84.7	13.7
比較例8	6.0	0.5	6.6	95.6	84.0	12.0
比較例9	6.0	4.5	6.6	95.2	90.8	5.0
比較例10	6.0	1.0	2.7	95.1	85.3	9.8
比較例11	6.0	1.0	13.2	92.3	86.2	6.5
比較例12	2.5	0.5	3.5	96.7	81.6	14.2
比較例13	11.0	2.0	12.1	90.1	85.1	9.3

表 5 (続き)

	単 流 収 率 モ ル %		ΔT °C	圧力損失 mmHg
	アクロレイン	アクリル酸		
実施例11	80.6	8.6	58	60
実施例12	81.7	13.2	77	156
比較例8	81.0	11.5	74	142
比較例9	86.4	4.8	73	148
比較例10	81.1	9.3	76	158
比較例11	79.6	6.0	68	137
比較例12	78.9	13.7	80	161
比較例13	76.7	8.4	54	51

実施例 13

実施例1の反応を4000時間継続したところ、その間の ΔT は68～65°Cを示しほぼ一定であった。それに伴い触媒層内の圧力損失は130mmHgから約10%しか上昇しなかった。

比較例 14

比較例1の反応を4000時間継続したところ、その間 ΔT は75～70°Cと実施例13に比べて高く、又、触媒層内の圧力損失は140mmHgから約50%も上昇しており明らかに圧力損失の上昇速度は速くリング状触媒の方が円柱状触媒より圧力損失の経時変化からも工業的に有利である事は明らかである。」を加入する。